

MPCVD 金刚石膜的拉曼光谱学

阎研^① 屈田^① 张树霖^{①*} 赵新生^② 韩毅松^③ 侯立^③

(^①北京大学物理学院, 北京 100871; ^②北京大学化学学院, 北京 100871; ^③北京中非人工晶体研究所, 北京 100018.

* 联系人. E-mail: slzhang@pku.edu.cn)

摘要 研究了 MPCVD 生长的金刚石膜的拉曼光谱. 除给出它们的全部一级谱外, 还根据纳米结构特有的共振尺寸选择效应, 认为 MPCVD 金刚石膜中不含有纳米晶成分, 并认为 1145 cm^{-1} 峰不能作为生成纳米晶金刚石的判断标准, 虽然这个标准已被人们广泛地应用了许多年.

关键词 金刚石膜 拉曼光谱 尺寸限制效应 尺寸选择效应

金刚石具有硬度高、热导大、耐磨好、摩擦系数低和电绝缘等良好的物理性质, 但普通人造金刚石膜, 即使是微米金刚石膜, 也因表面比较粗糙和光洁度差, 以及进一步加工十分困难, 在技术应用上受到很大限制, 因而, 制备表面平整度和光洁度更好的纳米晶金刚石膜, 便成了材料界的新宠. 为了得到纳米晶金刚石膜, 人们认为采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法, 能以较快的速度生成纳米金刚石晶粒^[1].

对新生成的纳米材料进行鉴认和研究, 既是基础研究的重要课题, 也是技术应用的需要. 光谱学, 特别是拉曼光谱学, 因为能对纳米体系给出丰富的有关晶态状况以及元激发的结构和运动等信息, 从而使其成为鉴认和研究纳米材料常用的便捷手段之一. 例如, 位于 1332 cm^{-1} 拉曼峰几乎已成为鉴认金刚石晶体的惟一标准^[2]. 但是, 一些拉曼峰被作为鉴认的标志峰时, 其科学根据往往并不十分充分, 甚至是错误的^[3]. 人们认为位于 1145 cm^{-1} 左右的拉曼峰是体金刚石拉曼峰受量子尺寸限制下移的谱峰, 因而一直被作为生成纳米晶金刚石的标志峰^[4]. 但是, 我们认为上述看法的科学性是很成问题的, 因为尺寸限制效应不可能引起金刚石的位于 1332 cm^{-1} 的特征拉曼峰产生近 200 cm^{-1} 的频率下移. 显然, 使标志峰的确认具有坚实的科学性, 不仅对基础研究有意义, 更是技术应用和工业生产中必须解决的问题.

在纳米体系中, 尺寸限制效应是它的基本效应之一. 对于拉曼光谱, 尺寸限制效应主要表现为, 随体系尺寸减小, 拉曼频率和谱线将产生移动和展宽, 而在尺寸存在分布的纳米体系(如用 CVD 方法制备的纳米样品, 通常就是这样一种体系)中, 尺寸限制效应还表现为共振尺寸选择效应^[5], 即由于尺寸限制和共振拉曼效应, 对于不同尺寸的纳米样品, 随激发

光波长减小, 拉曼频率和谱线也将产生移动和展宽. 对金刚石膜而言, 尺寸限制和尺寸选择效应产生的频移均朝向低波数方向.

本文将报告, 用不同波长激发拉曼光谱的方法, 研究 MPCVD 金刚石膜的拉曼光谱, 并重点讨论纳米晶金刚石标志峰的问题.

1 实验结果及分析

金刚石膜样品是用 MPCVD 的方法在单晶硅衬底上制备的, 图 1 是 MPCVD 金刚石膜样品的原子力显微镜(AFM)像; 显示了样品颗粒的尺寸并不一致. 拉曼光谱是在 Renishaw 1000 型显微拉曼光谱仪上得到的, 实验采用背散射配置在室温下完成. 为使实验的精确可靠, 我们在测量过程中, 一方面, 除了用仪器的连续扫描模式外, 对关键区域还采用了静态扫描模式. 另一方面, 也检验了样品光谱的空间均匀性, 即在所用样品上分别随机选取多个不同点, 记录下每一点的光谱信号; 结果表明不同点的光谱无本质差别. 所有实验光谱参数均经洛仑兹线型拟合得到.

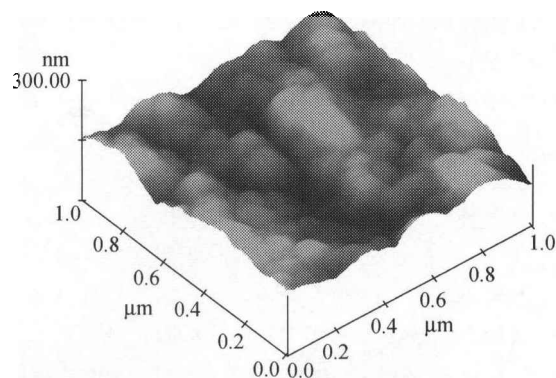


图 1 MPCVD 金刚石膜的 AFM 像

用 515 和 325 nm 激光测量的 MPCVD 金刚石膜的拉曼光谱示于图 2 中, 拟合得到的光谱参数列于表

1中. 从图2可以观察到的MPCVD金刚石膜样品的拉曼峰有5个, 它们分别是: 位于 1333 cm^{-1} 并已被公认为源于 sp^3 键的金刚石晶体的特征峰(标为2#峰); 位于 1360 和 1560 cm^{-1} 的源于石墨的 sp^2 键的拉曼峰(3#、5#峰)^[2], 它们常被人们分别称为D和G模; 在 1480 cm^{-1} 左右的峰(4#峰)来自以 sp^3 键为主的类金刚石膜的散射; 而 1145 cm^{-1} 的峰, 即是一直被广泛认为的纳米晶金刚石的标志峰(1#).

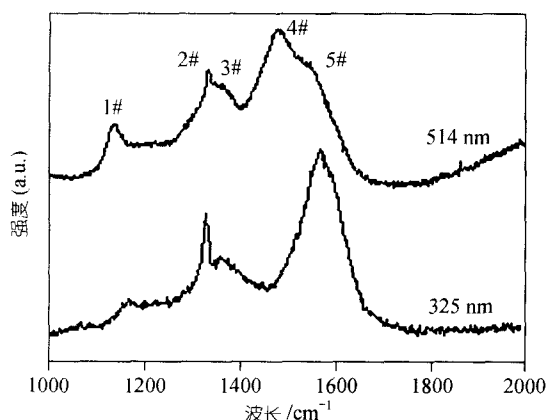


图2 515和325 nm激光激发的MPCVD金刚石膜样品的拉曼光谱

表1 MPCVD金刚石膜样品在不同波长激光激发下的拉曼光谱频率(cm^{-1})及其指认

峰号	1#	2#	3#	4#	5#	
激发波长	515 nm	1145	1333	1360	1480	1558
	325 nm	1170	1333	1373	—	1578
指认		金刚石	石墨	石墨	类金刚石	

我们从图2和表1的比较中发现, 首先, 随激发光波长减小, 2#峰的相对拉曼强度明显增加, 拉曼频率却没有移动, 前者符合 sp^3 键的拉曼强度随激发光波长减小的规律^[6,7], 而后者与尺寸选择效应不合, 说明样品中显然包含有体金刚石但不是纳米金刚石的成分. 其次, 5#峰(类金刚石模), 随激发光波长减小, 其强度也得到了明显的增加, 与 sp^3 键拉曼峰应有的变化规律一致. 最后, 我们注意到, 随激发光波长减小, 1#峰的相对强度有明显减弱, 波数值从 1145 cm^{-1} 上移动到了 1170 cm^{-1} , 它们分别与代表金刚石的 sp^3 键的拉曼强度变化规律和CVD纳米样品应有的共振尺寸选择效应相悖; 前者清楚表明, 1#峰不可能是来自金刚石的散射, 而后者则告诉人们, 这个峰也不应该是出自于由MPCVD方法所制备的存在尺寸分布的纳米结构. 我们从上述拉曼光谱结果可以

得到如下结论, 首先, 所研究的样品确实含有金刚石成分, 但不能证明含有纳米晶金刚石, 其次, 纳米晶金刚石的标志峰, 即位于 1145 cm^{-1} 的1#峰, 与金刚石和纳米结构均无关联, 因此, 我们没有理由像人们广泛认为的那样, 把 1145 cm^{-1} 的拉曼峰作为纳米晶金刚石的标志峰; 它更可能是代表来自既不是金刚石也不是纳米结构的物质的散射.

上述结论, 可从图1的AFM照片获得证实, 因为在AFM照片中, 样品的表面颗粒尺寸约为 $100\sim 200\text{ nm}$, 一般已不把它看作纳米样品; 同时, 也从本工作完成后牛津大学的Ferrari和Robertson在Physical Review B发表的论文^[7]得到了证明; 该论文证明 1145 cm^{-1} 处的拉曼峰是来自样品制备过程中产生的在颗粒界面和表面的反式聚乙炔(Transpolyacetylene).

2 结论

总之, 根据纳米结构特有的尺寸限制和尺寸选择效应, 通过比较不同波长激发的拉曼光谱, 我们鉴定出MPCVD金刚石膜样品虽然含有金刚石成分, 但却不能证明它含有纳米晶金刚石. 与此同时, 我们还证明国际上广泛采用的以 1145 cm^{-1} 拉曼峰作为纳米晶金刚石标志峰是不正确的. 因此, 本研究不仅用拉曼谱作了一个具体纳米材料的鉴定工作, 更为拉曼光谱学在纳米材料科学中的应用提供了重要的基础性信息.

参 考 文 献

- 1 Yarbrough W A, Messier R. Current issues and problems in the chemical vapor-deposition of diamond. *Science*, 1990, 247: 688~696
- 2 Rajalakshmi M, Arora A K, Bendre B S, et al. Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles. *J Appl Phys*, 2000, 87 (5): 2445~2448
- 3 Zhang S L, Hou Y T, He G S, et al. Raman investigation with excitation of various wavelength lasers on porous silicon. *J Appl Phys*, 1992, 72: 4469~4471
- 4 Nemanich R J, Glass J T, Lucovsky G, et al. Raman-scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin-films. *J Vac Sci Technol A*, 1988, 6: 1783~1787
- 5 Li B B, Yu D P, Zhang S L. Raman spectral study of silicon nanowires. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1645~1648
- 6 Wada N, Gaczi P J, Solin A. "Diamond-like" 3-fold coordinated amorphous carbon. *J Non-Cryst Solids*, 1980, 35&36: 543~548
- 7 Ferrari A C, Robertson J. Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys Rev B*, 2001, 63: 121405(R)

(2003-06-27 收稿)